

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 955 289 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.11.1999 Patentblatt 1999/45

(51) Int Cl. 6: C07C 251/24, C11D 3/395

(21) Anmeldenummer: 99810266.9

(22) Anmeldetag: 29.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 06.04.1998 EP 98810289

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- Bachmann, Frank
79106 Freiburg (DE)
- Dannacher, Josef
4053 Basel (CH)
- Makowka, Cornelia
79725 Laufenburg (DE)
- Schilingloff, Gunther
4125 Riehen (CH)
- Weingartner, Peter
4457 Diegten (CH)
- Richter, Grit
79395 Neuenburg (DE)

(54) Verfahren zur Behandlung von Textilmaterialien

(57) Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in einer Waschflotte, indem man der Waschflotte, die ein peroxidihaltiges

Waschmittel enthält, 0,5 bis 150 mg pro Liter Waschflotte einen oder mehrere unsymmetrische Mangankomplexe vom Salen-Typ zusetzt.

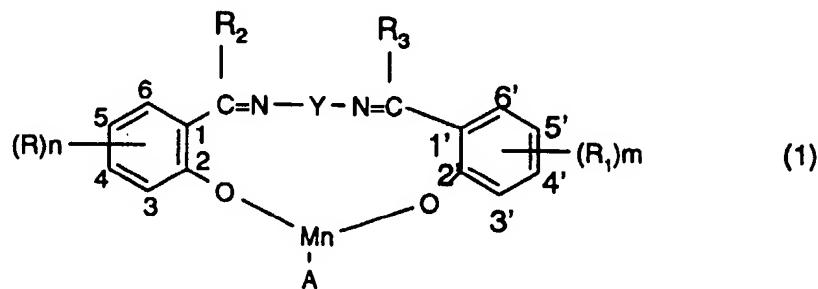
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in Waschflotten, enthaltend ein Peroxid und einen Mangan-katalysator, für das Verfahren geeignete Mangankatalysatoren sowie Waschmittel-zubereitungen, enthaltend, diese Katalysatoren.

[0002] Es ist bereits bekannt, dass manche Mangankomplexe vom Salentyp geeignete Katalysatoren für Oxidationen mit Persauerstoffverbindungen, insbesondere im Rahmen eines Waschprozesses sind. Es handelt sich dabei ausschliesslich um symmetrische Salenkomplexe. Ausserdem ist schon beschrieben, dass gewisse andere Mangankomplexe ausgeprägte Bleichwirkung auf Schmutz und Farbstoffe in Waschflotten besitzen.

[0003] Es wurde nun gefunden, dass bestimmte unsymmetrische Mangankomplexe vom Salen-Typ eine deutlich stärkere spezifische Wirkung als Katalysatoren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in Waschflotten zeigen, ohne zu nennenswerten Farbstoff - und Faserschädigungen Anlass zu geben. Als unsymmetrisch werden Komplexe bezeichnet, die durch den Umsatz von 2 mol zweier verschieden modifizierter Salicylaldehyde bzw. o-Hydroxyphenylketone mit 1 mol Ethylenediamin oder eines anderen modifizierten Diaminbausteines entstehen und somit zwei verschiedene substituierte aromatische Reste besitzen.

[0004] Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in einer Waschflotte, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man der Waschflotte, die ein peroxidhaltiges Waschmittel enthält, 0,5 bis 150, vorzugsweise 1,5 bis 75, insbesondere 7,5 bis 40 mg, pro Liter Waschflotte einer oder mehrerer Verbindungen der Formel



zusetzt, worin

n 0, 1, 2 oder 3,

m 1, 2 oder 3,

A ein Anion;

Y ein linearer oder verzweigter Alkylenrest der Formel $-\left[\text{C}(\text{R}_5)_2\right]_r-$, wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 8 und die R_5 -Reste unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -alkyl bedeuten;

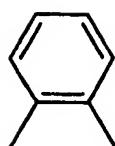
$-\text{CX}=\text{CX}-$, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ -alkyl oder Di(lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_8$ -alkyl)-amino, $-(\text{CH}_2)_q\text{-NR}_4^+(\text{CH}_2)_q-$, worin R_4 Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -alkyl und q 1, 2, 3 oder 4; oder

ein 1,2-Cyclohexyenrest der Formel:

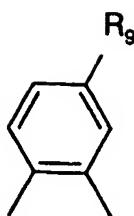


oder ein 1,2-Arylrest der Formel

5



oder



10 worin R_9 SO_3H , CH_2OH oder CH_2NH_2 ist,
 R und R_1 unabhängig voneinander Cyano, Halogen, OR_5 oder COOR_5 , worin R_5 Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_4$ -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_8$ -alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes $C_1\text{-}C_8$ -alkyl, NHR_6 oder NR_6R_7 , worin R_6 und R_7 gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_{12}$ -alkyl bedeuten oder worin R_6 und R_7 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, oder lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_8$ -alkyl-R₈, worin R₈ ein Rest OR_5 , COOR_5 oder NR_6R_7 mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder NH_2 bedeutet, oder $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$, worin R₄, R₆ und R₇ die vorstehend genannten Bedeutungen haben,

15 R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_4$ -alkyl oder unsubstituiertes Aryl oder Aryl, das durch Cyano, Halogen, OR₅ oder COOR₅ worin R₅ Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_4$ -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_8$ -alkyl, NHR₆ oder NR₆R₇, worin R₆ und R₇ gleich oder verschieden sind und die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, oder lineares oder verzweigtes $C_1\text{-}C_8$ -alkyl-R₈, worin R₈ ein Rest OR_5 , COOR_5 oder NR_6R_7 mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder NH_2 bedeutet, oder $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$, worin R₄, R₆ und R₇ die vorstehend genannten Bedeutungen haben, substituiert ist,
 mit der Bedingung, dass R und R₁ nicht die gleiche Bedeutung haben, falls n und m identisch sind.

20 [0005] Bei den Verbindungen der Formel (1), bei denen n 2 oder 3 bedeutet, können die Reste R die gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen aufweisen. Das gleiche gilt für Verbindungen der Formel (1), bei denen m 2 oder 3 bedeutet, bezüglich der Reste R₁.

[0006] Bedeutet Y einen 1,2-Cyclohexylen-Rest, so kann dieser in jeder seiner stereoisomeren cis/trans Formen vorliegen.

25 [0007] Vorzugsweise bedeutet Y einen Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_r-$, wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet oder der Formel $-\text{C}(\text{R}_5)_2\text{-(CH}_2\text{)}_p\text{-C}(\text{R}_5)_2-$ worin p eine Zahl von 0 bis 6 und R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-alkyl bedeutet.

[0008] In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (1) ist Y ein Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_r-$, wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet oder der Formel $-(\text{CR}_5)_2\text{-(CR}_5)_2-$, worin R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

30 [0009] Halogen bedeutet vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

[0010] Falls n oder m 1 bedeuten, befinden sich die Gruppen R und R₁ vorzugsweise in 4-Stellung des jeweiligen Benzolrings, ausser, wenn R bzw. R₁ Nitro oder COOR₅ bedeutet. In diesem Falle ist die Gruppe R bzw. R₁ vorzugsweise in 5-Stellung.

[0011] Falls n oder m 2 bedeuten, befinden sich die beiden R-Gruppen oder R₁-Gruppen vorzugsweise in 4,6-Stellung des jeweiligen Benzolrings, ausser, wenn R bzw. R₁ Nitro oder COOR₅ bedeutet. In diesem Falle sind die beiden R-Gruppen bzw. R₁-Gruppen vorzugsweise in 3,5-Stellung.

35 [0012] Falls R oder R₁ Di-(C₁-C₁₂-alkyl)amino bedeutet, so kann die Alkylgruppe geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise enthält sie 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 und vor allem 1 oder 2 Kohlenstoffatome.

[0013] Vorzugsweise bedeuten die Reste R und R₁ Wasserstoff, Nitro, OR₅, COOR₅ oder N(R₅)₂, wobei R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-alkyl, vor allem Methyl oder Ethyl ist.

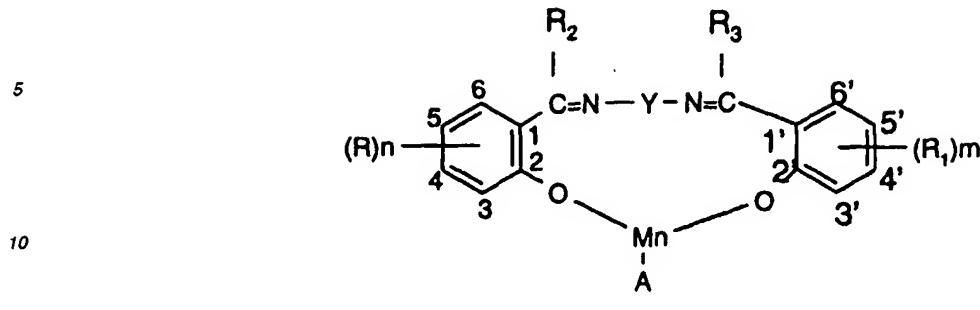
40 [0014] Die Reste R₂ und R₃ bedeuten vor allem Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder unsubstituiertes Phenyl.

[0015] Aryl bedeutet z. B. Naphthyl oder vor allem Phenyl.

[0016] Falls R₆ und R₇ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden, so handelt es sich vor allem um einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morphin- oder Piperazinring. Der Piperazinring kann am nicht mit dem Phenylrest verbundenen N-Atom substituiert sein, z. B. durch Alkyl.

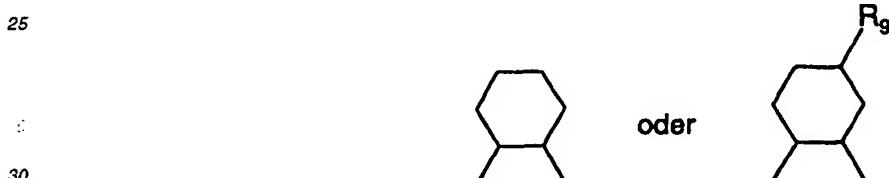
45 [0017] Geeignete Anionen sind beispielsweise Halogenid wie z.B. Chlorid, Perchlorat, Sulfat, Nitrat, Hydroxid, BF_4^- , PF_6^- , Carboxylat, Acetat, Tosylat oder Triflat. Bevorzugt unter diesen sind Chlorid, Acetat und Carboxylat.

[0018] Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen die Verbindungen der Formel

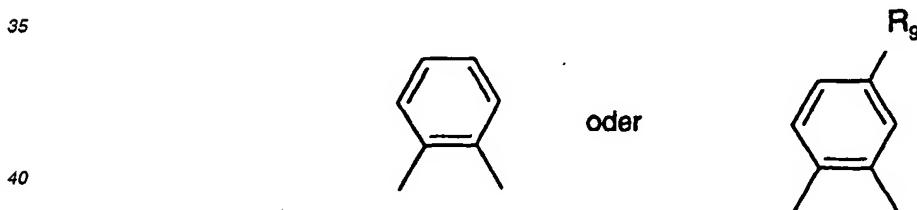


dar, worin

15 n 0, 1, 2 oder 3,
m 1, 2 oder 3,
A ein Anion;
Y ein linearer oder verzweigter Alkylenrest der Formel $-(C(R_5)_2)_r$, wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 8 und die R₅-Reste unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-alkyl bedeuten;
20 -CX=CX-, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl oder Di(lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl)-amino,
-(CH₂)_q-NR₄-(CH₂)_q-, worin R₄ die vorstehend genannte Bedeutung hat und q 1, 2, 3 oder 4; oder
ein 1,2-Cyclohexylenrest der Formel:



oder ein 1,2-Arylrest der Formel



worin R₉ SO₃H, CH₂OH oder CH₂NH₂ ist,

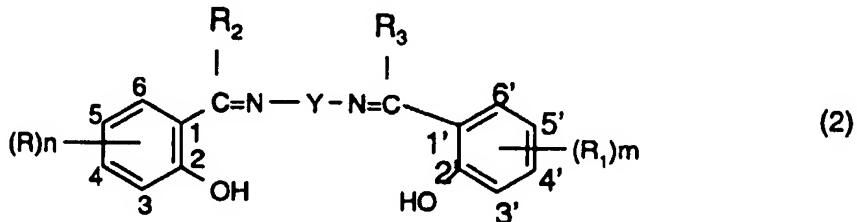
R und R₁ unabhängig voneinander Cyano, Halogen, OR₅ oder COOR₅, worin R₅ Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₄-alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes C₁-C₈-alkyl, NHR₆ oder NR₆R₇,
worin R₆ und R₇ gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂-alkyl bedeuten oder worin R₆ und R₇ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, oder lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl-R₈, worin R₈ ein Rest OR₅, COOR₅ oder NR₆R₇ mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder NH₂ bedeutet, oder -N⁺R₄R₆R₇, worin R₄, R₆ und R₇ die vorstehend genannten Bedeutungen haben,
R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₄, alkyl oder unsubstituiertes Aryl oder Aryl, das durch Cyano, Halogen, OR₅ oder COOR₅, worin R₅ Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₄-alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl, NHR₆ oder NR₆R₇, worin R₆ und R₇ gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂-alkyl bedeuten oder worin R₆ und R₇ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, oder lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl-R₈, worin R₈ ein Rest OR₅, COOR₅ oder NR₆R₇ mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder NH₂ bedeutet, oder -N⁺R₄R₆R₇, worin R₄, R₆ und R₇ die vorstehend genannten Bedeutungen haben, substituiert ist,

mit der Bedingung, dass R und R₁ nicht die gleiche Bedeutung haben, falls n und m identisch sind und R₂ und R₃ beide Wasserstoff bedeuten und dass von den Resten R₂ und R₃ nicht der eine Wasserstoff und der andere Phenyl bedeutet.

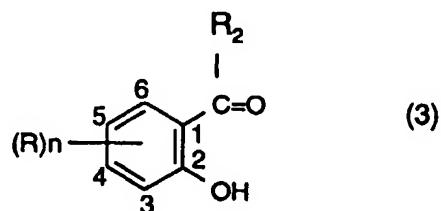
[0019] Die vorstehend bei den Mangankomplexen der Formel (1) angegebenen bevorzugten Bedeutungen für n, m, Y, A, R, R₁, R₂ und R₃ sind auch für die Verbindungen der Formel (1a) bevorzugt.

[0020] Die Verbindungen der Formel (1) und (1a) werden z. B. auf an sich bekannte Art und Weise aus den entsprechenden Liganden und einer Manganverbindung hergestellt. Solche Herstellungsverfahren sind beispielsweise in den US-Patenten 5,281,578 und 4,066,459 beschrieben. Alle dort erwähnten Mangankomplexe haben jedoch symmetrisch substituierte Liganden. Überraschenderweise zeichnen sich die erfindungsgemässen Mangankomplexe mit unsymmetrischen Liganden durch verbesserte spezifische Wirkung als Katalysatoren für die Oxidationen mit Peroxiden aus.

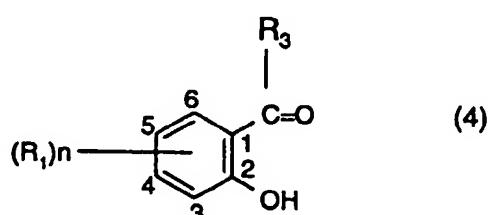
[0021] Die Liganden der Formel



worin R, R₁, R₂, R₃, Y, n und m die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben, sind ebenfalls neu. Sie werden auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt, beispielsweise, indem man ein Diamin der Formel H₂N-Y-NH₂ 25 zunächst mit einem Aldehyd oder Keton der Formel



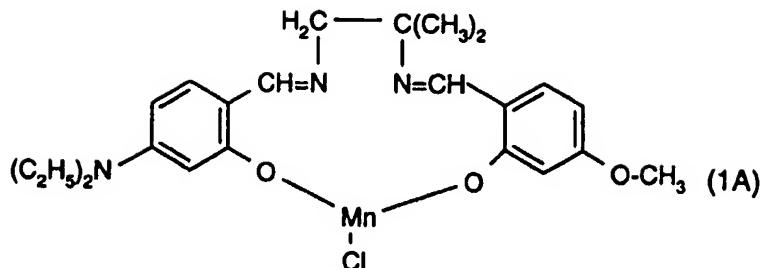
und danach mit einem Aldehyd oder Keton der Formel



umsetzt. In den Formeln (3) und (4) weisen R, R₁, R₂, R₃, n und m die unter der Formel (1) angegebenen Bedeutungen 50 auf, mit der Bedingung, dass R und R₁ nicht die gleiche Bedeutung aufweisen, wenn n und m identisch sind.

[0022] Von besonderem Interesse für die Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren sind die Verbindungen der Formel

5

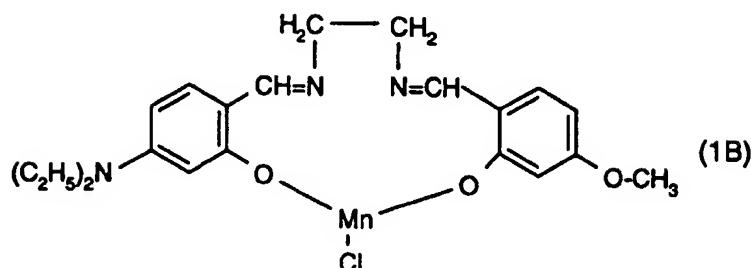


10

und

15

20



25

[0023] Es ist auch möglich, die Verbindungen der Formel (1) zusammen mit entsprechenden analogen symmetrischen Mangankomplexen einzusetzen, d. h. mit Verbindungen der Formel (1), bei denen $(R)_n$ und $(R_1)_m$ identisch sind. Solche Mischungen erhält man z. B. dadurch, dass man bei der vorstehenden Synthese der Liganden der Formel (2) ein Diamin der Formel $H_2N-Y-NH_2$ mit einer Mischung aus zwei verschiedenen Verbindungen der Formel (3) umsetzt und das erhaltene Gemisch, enthaltend einen unsymmetrischen und zwei symmetrische Liganden der Formel (2), in die entsprechenden Mn-Komplexe umwandelt.

[0024] Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Waschmittel, enthaltend

35

- I) 5 - 90 %, vorzugsweise 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 5 - 70 %, vorzugsweise 5 - 50 %, insbesondere 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,
- III) 0,1 - 30 %, vorzugsweise 1 - 12 % D) eines Peroxids und
- IV) 0,005 - 2 %, vorzugsweise 0,02 - 1 %, insbesondere 0,1 - 0,5 % E) einer Verbindung der vorstehend definierten Formel (1), wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

40

[0025] Das Waschmittel kann in fester oder flüssiger Form vorliegen, beispielsweise als flüssiges, nichtwässriges Waschmittel, enthaltend nicht mehr als 5, vorzugsweise 0 bis 1 Gew. % Wasser, und als Basis eine Suspension einer Buildersubstanz in einem nichtionischen Tensid haben, z. B. wie in der GB-A-2,158,454 beschrieben.

45

[0026] Vorzugsweise liegt das Waschmittel jedoch als Pulver oder Granulat vor.

[0027] Dieses kann z. B. hergestellt werden, indem man zunächst ein Ausgangspulver herstellt durch Sprühtrocknen einer wässrigen Anschlämmung, enthaltend alle vorstehend aufgeführten Komponenten ausser den Komponenten D) und E), und anschliessend die trockenen Komponenten D) und E) zugibt und alles miteinander vermischt.

50

[0028] Man kann auch die Komponente E) zu einer wässrigen Anschlämmung, enthaltend die Komponenten A), B) und C), zugeben, danach sprühtrocknen und dann die Komponente D) mit der trockenen Masse vermischen.

[0029] Es ist ausserdem möglich, von einer wässrigen Anschlämmung auszugehen, die zwar die Komponenten A) und C), die Komponente B) aber nicht oder nur teilweise enthält. Die Anschlämmung wird sprühgetrocknet, dann die Komponente E) mit der Komponente B) vermischt und zugesetzt und anschliessend wird die Komponente D) trocken zugemischt.

55

[0030] Das anionische Tensid A) kann z. B. ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Tensid oder eine Mischung aus diesen sein.

[0031] Bevorzugte Sulfate sind solche mit 12 - 22 C-Atomen im Alkylrest, ggf. in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, deren Alkylrest 10 - 20 C-Atome besitzt.

[0032] Bevorzugte Sulfonate sind z. B. Alkylbenzolsulfonate mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest.

[0033] Das Kation bei den anionischen Tensiden ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium.

[0034] Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel R-CO-N(R¹)-CH₂COOM¹, worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 -18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest, R¹ C₁-C₄-alkyl und M¹ ein Alkalimetall bedeutet.

5 [0035] Das nichtionische Tensid B) kann z. B. ein Kondensationsprodukt von 3 - 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9 - 15 C-Atome besitzt, sein.

[0036] Als Buildersubstanz C) kommen z. B. Alkalimetallphosphate, insbesondere Tripoly-phosphate, Karbonate oder Bikarbonate, insbesondere deren Natriumsalze, Silikate, Aluminiumsilikate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) oder Mischungen dieser Verbindungen in Betracht.

10 [0037] Besonders geeignete Silikate sind Natriumsalze von kristallinen Schichtsilikaten der Formel NaHSi_tO_{2t+1}·pH₂O oder Na₂Si_tO_{2t+1}·pH₂O, worin t eine Zahl zwischen 1,9 und 4 und p eine Zahl zwischen 0 und 20 ist.

[0038] Von den Aluminiumsilikaten sind die kommerziell unter den Namen Zeolith A, B, X und HS erhältlichen bevorzugt sowie Mischungen, enthaltend zwei oder mehrere dieser Komponenten.

15 [0039] Bevorzugt unter den Polycarboxylaten sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate, und Acrylate sowie deren Copolymeren mit Maleinsäureanhydrid.

[0040] Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitritoliessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Ethylendiamindisuccinat sowohl in racemischer Form als auch die enantiomerenreine S,S-Form.

20 [0041] Besonders geeignete Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind Alkalimetallsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitritotris(methylenphos-phonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpenta-methylenphosphonsäure.

[0042] Als Peroxidkomponente D) kommen z. B. die in der Literatur bekannten und im Markt erhältlichen organischen und anorganischen Peroxide in Frage, die Textilmaterialien bei üblichen Waschtemperaturen, beispielsweise bei 10 bis 95 °C bleichen.

25 [0043] Bei den organischen Peroxiden handelt es sich beispielsweise um Mono- oder Polyper-oxide, insbesondere um organische Persäuren oder deren Salze, wie Phthalimidoperoxy-capronsäure, Peroxybenzoësäure, Diperoxydecanoësäure, Diperoxynonanësäure, Diperoxydecandisäure, Diperoxyphthalsäure oder deren Salze.

[0044] Vorzugsweise verwendet man jedoch anorganische Peroxide, wie z. B. Persulfate, Perborate, Percarbonate oder Persilicate. Man kann selbstverständlich auch Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Peroxiden verwenden. Die Peroxide können in unterschiedlichen Kristallformen und mit unterschiedlichem Wassergehalt vorliegen und sie können auch zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen eingesetzt werden, um ihre Lagerstabilität zu verbessern.

30 [0045] Die Zugabe der Peroxide zu dem Waschmittel erfolgt vorzugsweise durch Mischen der Komponenten, z. B. mit Hilfe eines Schnekkendosiersystems und/oder eines Fließbettmischers.

[0046] Die Waschmittel können zusätzlich zu der erfindungsgemäßen Kombination einen oder mehrere optische Aufheller enthalten, beispielsweise aus der Klasse Bis-triazinylamino-stilben-disulfonsäure, Bis-triazolyl-stilben-disulfonsäure, Bis-styryl-biphenyl oder Bis-benzofuranyl biphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolylderivat, Cuminderivat oder ein Pyrazolinderivat.

35 [0047] Ferner können die Waschmittel Suspendiermittel für Schmutz, z. B. Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Regulatoren, z. B. Alkali oder Erdalkalimetallsilikate, Schaumregulatoren, z. B. Seife, Salze zur Regelung der Sprühtröcknung und der Granuliereigenschaften, z. B. Natriumsulfat, Duftstoffe sowie gegebenenfalls, Antistatica und Weichspüler, Enzyme, wie Amylase, Bleichmittel, Pigmente und/oder Nuanciermittel enthalten. Diese Bestandteile müssen selbstverständlich stabil gegenüber dem eingesetzten Bleichmittel sein.

40 [0048] Weitere bevorzugte Zusätze zu den erfindungsgemäßen Waschmitteln sind Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschflotte befindliche Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern. Vorzugsweise handelt es sich um Polyvinylpyrrolidone, die gegebenenfalls durch Einbau von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert sind, insbesondere um solche mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 60000, vor allem von 10000 bis 50000. Diese Polymere werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt.

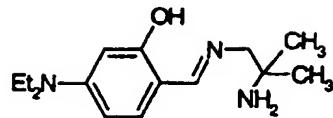
45 [0049] Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Waschmittel noch sog. Perborat-Aktivatoren, wie z.B. TAED oder TAGU enthalten. Bevorzugt ist TAED, das vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt wird.

50 [0050] Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

55 Beispiel 1:

[0051] N-Mono[4-(diethylamino)salicylidene]-2-methylpropan-1,2-diamin

5

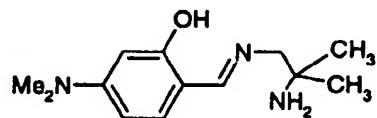


Man legt eine Lösung von 4.56 g (0.0517 mol) 1,2-Diamino-2-methylpropan in 50 ml Ethanol vor. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 10.0 g (0.0517 mol) 4-N-Diethylaminosalicylaldehyd in 50 ml Ethanol innerhalb von 2 h hinzugetropft. Nach 2 h Rühren (DC-Kontrolle Acetonitril/Wasser 9:1) ist die Reaktion vollständig. Die Reaktionslösung wird vorsichtig eingeengt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält als Rohprodukt 13.6 g eines dunkelroten Ols, das ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt wird.

10
Beispiel 2:

15 [0052] N-Mono[4-(dimethylamino)salicylidene]-2-methylpropan-1,2-diamin

20

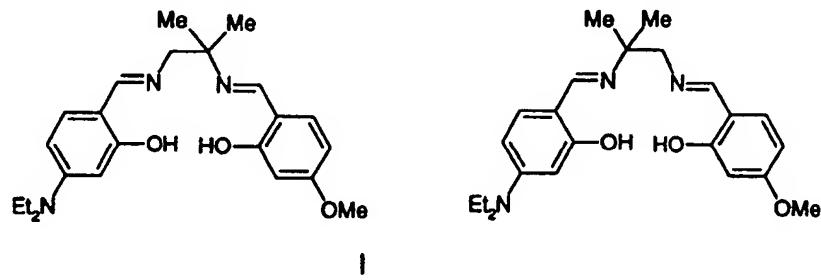


Zu 6.4 ml (5.3 g, 60.5 mmol) 1,2-Diamino-2-methylpropan wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 10.0 g (60.53 mmol) 4-Dimethylaminosalicylaldehyd in 100 ml Ethanol innerhalb von 2 h hinzugetropft. Nach 2 h Rühren (DC-Kontrolle Acetonitril/Wasser 9:1) bei Raumtemperatur ist die Reaktion vollständig. Die Reaktionslösung wird vorsichtig eingeengt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält als Rohprodukt 14 g eines dunkelroten Öls, das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wird.

30
Beispiel 3:

35 [0053] N-1-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-2-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur I) und N-2-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-1-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur II)

40



45

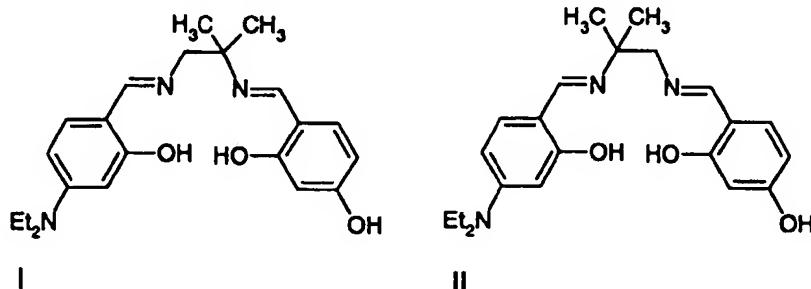
Eine Suspension von 13.6 g (0.0517 mol) N-Mono[4-(diethylamino)salicylidene]-2-methylpropan-1,2-diamin aus Beispiel 1 in 50 ml Ethanol erwärmt man unter Rühren auf 50 °C, bis man eine klare Lösung erhält. Man gibt 7.87 g (0.0517 mol) 4-Methoxysalicylaldehyd (fest) dazu und erwärmt 2 h auf Rückfluss. Danach ist der Umsatz vollständig (DC-Kontrolle Essigester/Methanol 9:1). Die Reaktionslösung wird danach vorsichtig eingeengt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält als Rohprodukt 20 g eines dunkelroten Öls, das langsam erstarrt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittelgemisch Essigester/Methanol 9:1). Das unsymmetrisch substituierte Salenderivat wird als Diastereomerenmischung (Struktur und II) isoliert. Ausbeute: 7 g, rötliches Öl (34 %). Die Charakterisierung des Produktes erfolgt durch ¹H und ¹³C-NMR-Spektroskopie.

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 12.7 (CH₃CH₂N), 25.3, 25.4 ((CH₃)₂C-), 44.5 (NCH₂CH₃), 55.3 (OCH₃), 58.5, 59.3 (quart. C, (CH₃)₂C-), 68.7, 69.3 (NCH₂), 98.0, 98.5, 101.2, 101.5, 103.0, 103.1, 106.2, 106.3, 133.0, 133.1 (tert. Aryl-C), 108.3, 108.4, 112.1, 112.3, 151.6, 151.9, 163.7, 163.9, 166.0, 166.7, 167.4, 168.4, (quart. Aryl-C), 159.2, 160.2, 164.8, 165.5 (C=N). MS (EI-MS) m/z: 397.3 (M)⁺, 205, 192 (Isomer I), 233 (Isomer II)

Beispiel 4:

[0054] N-1-[4-(Diethylamino)salicylidien]-N'-2-(4-hydroxysalicylidien)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur I) und N-2-[4-(Diethylamino)salicylidien]-N'-1-(4-methoxysalicylidien)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur II)

5



15

[0055] Eine Lösung von 1.36 g (5.17 mmol) N-Mono[4-(diethylamino)salicylidien]-2-methylpropan-1,2-diamin aus Beispiel 1 in 5 ml Ethanol wird mit 715 mg (5.17 mmol) 4-Hydroxysalicylaldehyd versetzt und die Lösung 3 h auf 60 °C erwärmt. Nach Ende der Reaktion (DC-Kontrolle Essigester/Methanol 9:1) engt man vorsichtig ein und reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie (250 g Kieselgel, Essigester/Methanol 9:1). Ausbeute: 244 mg (12 %), Isomerenmischung.

¹³C NMR (CD₃OD): δ = 12.3 (CH₃CH₂N), 24.1, 24.5 ((CH₃)₂C-), 44.6 (NCH₂CH₃), 57.3, 58.6 (quart. C), 63.0, 66.3 (=NCH₂), 98.9, 99.4, 100.1, 104.1, 104.3, 107.7, 134.6, 135.2, 135.8 (tert. Aryl-C), 108.2, 111.3, 111.6, 154.6, 155.1, 164.2, 165.0, 173.9, 175.9 (quart Aryl-C), 158.3, 161.4, 163.5, 166.6 (C=N).

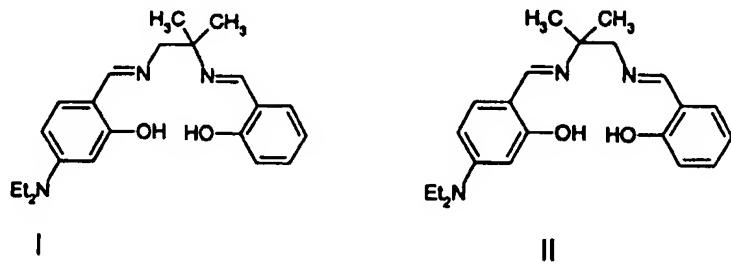
20

25

Beispiel 5:

[0056] N-1-[4-(Diethylamino)salicylidien]-N'-2-(salicylidien)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur I) und N-2-[4-(Diethylamino)salicylidien]-N'-1-(salicylidien)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur II)

35



40

45

[0057] Man erwärmt eine Lösung von 13.62 g (0.0517 mol) N-Mono[4-(diethylamino)salicylidien]-2-methylpropan-1,2-diamin aus Beispiel 1 in 50 ml Ethanol auf 50°C und tropft 5.5 ml (6.31 g, 0.0517 mol) Salicylaldehyd innerhalb drei Minuten dazu. Die Temperatur der Lösung steigt dabei um 5 °C. Die Reaktionslösung wird drei Stunden auf Rückfluss gehalten, abkühlen lassen und am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält 19.31 g Rohgemisch, das die beiden Diastereomeren I und II enthält. Das Rohgemisch wird säulenchromatographisch aufgetrennt (Essigester/Methanol 9:1).

Ausbeute: 4.01g (21 %) I, hellbrauner Feststoff, 1.55 g (8 %) II, hellbraunes Öl.

50

NMR-Daten I

¹³C NMR (CD₃OD): δ = 12.2 (CH₃CH₂N), 23.9 ((CH₃)₂C), 44.5 (NCH₂CH₃), 60.1 (quart. C(CH₃)₂), 62.0 (=NCH₂), 99.4, 104.3, 117.0, 118.6, 132.4, 132.8, 135.6 (tert. Aryl-C), 108.3, 119.1, 155.2, 162.2 (quart Aryl-C), 162.8, 163.5 (C=N).

II

55

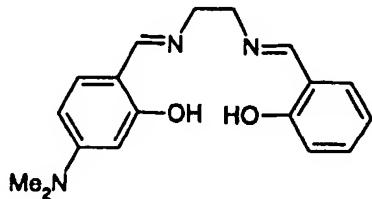
¹³C NMR (CD₃OD): δ = 12.2 (CH₃CH₂N), 24.7 ((CH₃)₂C-), 44.5 (NCH₂CH₃), 57.1 (quart. C(CH₃)₂), 69.3 (=NCH₂), 99.6, 104.1, 116.8, 118.9, 132.2, 132.8, 135.9 (tert. Aryl-C), 108.1, 119.1, 155.4, 161.4, 177.0 (quart Aryl-C), 158.0, 168.4 (C=N).

Beispiel 6:

[0058] N-[4-(Dimethylamino)salicylidén]-N'-(salicylidén)-1,2-ethylendiamin

5

10



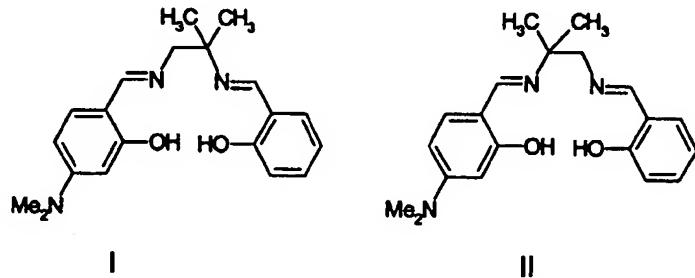
[0059] In 30 ml Ethanol werden 5.83 g (35.3 mmol) 4-N-(Dimethylamino)salicylaldehyd und 4.36 g (35.3 mmol) Salicylaldehyd eingetragen und auf 50 °C erwärmt. Man gibt innerhalb zwei Minuten 2.27 ml (2.03 g, 33.6 mmol) Ethylen diamin dazu. Während der Zugabe steigt die Reaktionstemperatur um etwa 15 °C. Die Suspension wird 4 h auf 65 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen erstarrt die Reaktionsmasse, man erhält 14.2 g eines dunkelbraunen Feststoffes. Dieser wird mit 100 ml eines Gemisches Essigester/Methanol 9:1 versetzt und 2 h gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und noch zweimal suspendiert. Der übriggebliebene Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat wird eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (450 g Kieselgel, Essigester/Methanol 9:1). Ausbeute: 1.3 g (12 %).
¹³C NMR (CD₃OD): δ = 39.0 (NCH₃), 53.3, 60.7 (=NCH₂), 104.3, 117.0, 131.9, 132.1, 132.8, 132.9, 135.0, 135.2, 163.7, 167.3 (tert. Aryl-C), 118.5, 157.3, 161.6, 162.3 (quart. Aryl-C), 163.0, 168.0 (C=N).

Beispiel 7:

[0060] N-1-[4-(Dimethylamino)salicylidén]-N'-2-(salicylidén)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur I) und N-2-[4-(Dimethylamino)salicylidén]-N'-1-(salicylidén)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur II)

30

35



I

II

[0061] Eine Lösung von 7.67 g (30.3 mmol) N-Mono[4-(dimethylamino)salicylidén]-2-methylpropan-1,2-diamin aus Beispiel 2 in 50 ml Ethanol wird auf 50 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur tropft man 3.70 g Salicylaldehyd (30.3 mmol) dazu. Die Reaktionslösung wird 1 h auf Rückfluss erhitzt. Die dunkelbraune Suspension wird eingeengt. Man erhält 10.3 g Rohware, die säulenchromatographisch (1 kg Kieselgel, Laufmittel Essigester/Methanol 9:1) gereinigt wird. Ausbeute: 1.7 g (16 %) I gelblicher Feststoff, 0.81 g (8 %) II, bräunlicher Feststoff.
Ausserdem werden 2.9 g (28 %) Isomerenmischung (Zusammensetzung laut ¹H NMR 1.75 g I, 1.17 g II) isoliert.

45

Isomer Struktur 1:

[0062] ¹H NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (s, 6H, CH₃), 3.00 (s, 6H, NCH₃), 3.60 (m, 2H, =NCH₂), 6.12, 6.18, 6.83, 6.90, 6.98, 7.21, 7.25 (m, je 1H, tert. Aryl-H), 8.03, 8.32 (s, je 1H, CH=N).
¹³C NMR (CDCl₃): δ = 25.0 ((CH₃)₂C-), 40.0 (NCH₃), 60.2 (quart C(CH₃)₂), 68.9 (=NCH₂), 98.8, 103.5, 117.1, 131.4-132.1 (tert. Aryl-C), 108.8, 153.7 (quart. Aryl-C), 118.8 (tert. Aryl-C und quart. Aryl-C), 161.3 (C=N und quart. Aryl-C), 165.0 (C=N und quart. Aryl-C).

55

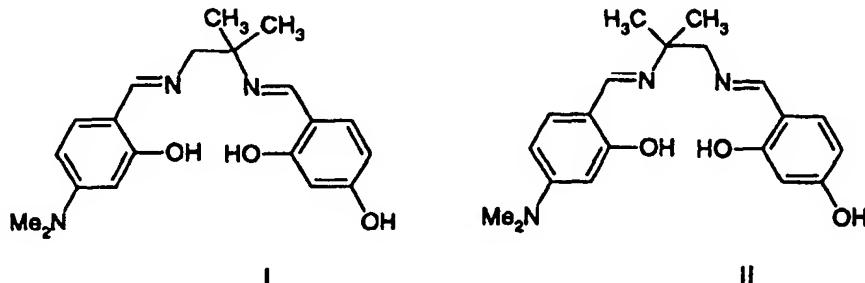
Isomer Struktur II:

[0063] ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 25.5 (CH₃)₂C), 40.1 (NCH₃), 58.8 (quart. C), 70.7 (NCH₂), 99.2, 103.4, 117.0, 118.6, 131.6, 132.3, 132.9 (tert. Aryl-C), 108.9, 154.0, 161.6 (quart Aryl-C), 159.5, 166.5 (C=N).

Beispiel 8:

[0064] N-1-[4-(Dimethylamino)salicylidien]-N'-2-(4-hydroxysalicylidien)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur I) und N-2-[4-(Dimethylamino)salicylidien]-N'-1-(4-hydroxysalicylidien)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur II)

5



10

15

[0065] Eine Lösung von 7.67 g (30.3 mmol) N-Mono[4-(dimethylamino)salicylidien]-2-methylpropan-1,2-diamin aus Beispiel 2 in 50 ml Ethanol wird auf 55 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 4.18 g (30.3 mmol) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd (fest) eingetragen. Die Reaktionsmischung wird anschliessend so lange auf Rückfluss erwärmt, bis das Edukt verschwunden ist (DC-Kontrolle, Essigester/Methanol 9:1). Die graubraune Suspension wird eingeengt und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 10.8 g Rohware, die in 50 ml Essigester/Methanol 9:1 suspendiert wird. Die Suspension wird filtriert, eingeengt (1.38 g Rohware) und säulenchromatographisch getrennt (Essigester/Methanol 9:1). Ausbeute: 290 mg (3 %), Isomerenmischung aus I und II.

[0066] ^{13}C NMR (DMSO- d_6): $\delta = 26.0, 26.1$ ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 40.3 (NCH_3), 59.2, 59.7 (quart. C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68.6, 68.9 (NCH_2), 99.0, 99.2, 103.4, 103.6, 104.1, 104.3, 107.4, 107.7, 133.6, 134.0, 134.3, 134.6 (tert. Aryl-C), 109.2, 109.4, 112.1, 154.4, 154.5, 162.7, 165.2, 165.5 (quart. Aryl-C), 161.3, 162.0, 166.3, 166.7 ($\text{C}=\text{N}$).

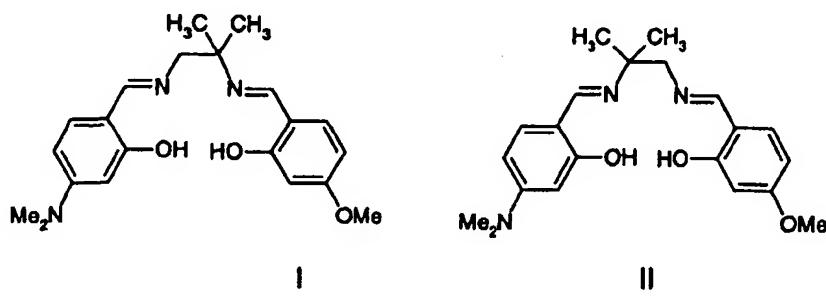
Beispiel 9:

30

[0066] N-1-[4-(Dimethylamino)salicylidien]-N'-2-(4-methoxysalicylidien)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur I) und N-2-[4-(Dimethylamino)salicylidien]-N'-1-(4-methoxysalicylidien)-2-methylpropan-1,2-diamin (Struktur II)

35

40



45

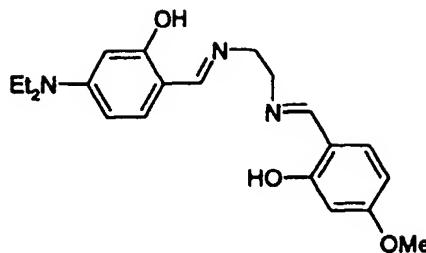
[0067] Eine Lösung von 7.67 g (30.27 mmol) N-Mono[4-(dimethylamino)salicylidien]-2-methylpropan-1,2-diamin aus Beispiel 2 in 50 ml Ethanol wird auf 50 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur trägt man 4.6 g (30.27 mmol) 4-Methoxy-salicylaldehyd ein. Man erwärmt 2 h auf Rückfluss, lässt abkühlen und engt die Reaktionslösung ein. Der erhaltene braune Feststoff (12.2 g) wird durch Säulenchromatographie gereinigt (1 kg Kieselgel, Essigester/Methanol 9:1). Ausbeute: 4.69 g (42 %) Isomerenmischung aus I und II.

[0068] ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 25.3$ ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 40.3 (NCH_3), 55.3 (OCH_3), 58.6, 59.2 (quart. C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68.8, 69.2 (= NCH_2), 98.8, 99.2, 101.2, 101.4, 103.4, 103.5, 106.2, 106.4, 132.8, 133.1 (tert. Aryl-C), 108.7, 108.8, 112.1, 112.3, 153.8, 154.1, 163.7, 164.0, 166.8, 167.5 (quart Aryl-C), 159.5, 160.2, 165.0, 165.5 ($\text{C}=\text{N}$).

Beispiel 10:

55

[0068] N-[4-(Diethylamino)salicylidien]-N'-(4-methoxysalicylidien)-1,2-ethylendiamin



[0069] Man legt eine Lösung von 3.87 g (0.0644 mol) Ethylenediamin in 300 ml Ethanol vor und tropft langsam unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 12.45 g (0.0644 Mol) 4-N-(Diethylamino)-salicylaldehyd in 60 ml Ethanol zu. Die Lösung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine Lösung aus 9.8 g (0.0644 mol) 4-Methoxysalicylaldehyd in 25 ml Ethanol langsam zugetropft. Anschliessend erwärmt man die Reaktionslösung 1 h auf Rückflusstemperatur. Man lässt langsam abkühlen und röhrt 8 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird die entstandene gelbe Suspension im Vakuum eingeengt und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Essigsäureethylester/Methanol 9:1) gereinigt. Der unsymmetrische Ligand wird als oranges Öl isoliert. Ausbeute: 4.00 g (17 %).

15

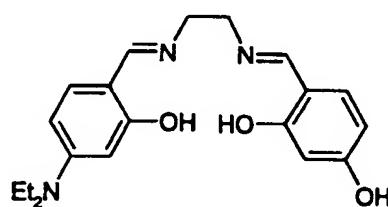
20

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 12.7 (CH₃CH₂N), 44.4 (NCH₂CH₃), 55.3 (OCH₃), 58.1, 58.7 (NCH₂), 98.0, 101.2, 103.1, 106.3, 132.9, 133.0 (tert. Aryl-C), 108.3, 112.3, 151.5, 163.5 (quart. Aryl-C), 164.5, 165.4 (C=N).

Beispiel 11:

[0070] N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-hydroxysalicylidene)-1,2-ethylenediamin

25



35

[0071] In 30 ml Ethanol werden 6.09 g (31.5 mmol) 4-N-(Diethylamino)salicylaldehyd und 4.35 g (31.5 mmol) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd eingetragen und auf 50 °C erwärmt. Man gibt innerhalb zwei Minuten 2 ml (1.80 g, 30 mmol) Ethylenediamin dazu. Während der Zugabe steigt die Reaktionstemperatur um etwa 10 °C. Die Reaktionslösung wird 4 h auf 65 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung einengt, man erhält 14.2 g eines dunkelbraunen Öls. Dieses wird mit 100 ml eines Gemisches Essigester/Methanol 9:1 versetzt und 2 h gerührt. Die Suspension wird filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (450 g Kieselgel, Essigester/Methanol 9:1). Ausbeute: 1.18 g (11 %), orangefarbene Flüssigkeit.

40

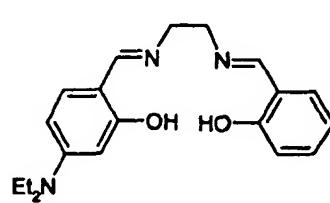
45

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 13.4 (CH₃CH₂N), 44.6 (NCH₂CH₃), 57.9, 58.6 (=NCH₂), 98.2, 103.5, 103.7, 107.8, 134.0, 134.3 (tert. Aryl-C), 108.6, 112.0, 126.3, 152.0, 162.8, 166.2 (quart. Aryl-C), 165.7, 166.6 (C=N).

Beispiel 12:

[0072] N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-ethylenediamin

50



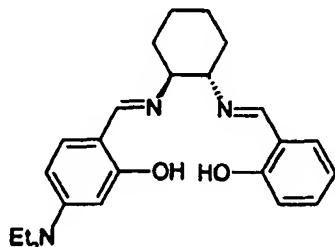
10 g (51.7 mmol) 4-N-(Diethylamino)salicylaldehyd werden mit 6.31 g (51.7 mmol) Salicylaldehyd in 50 ml Ethanol

gelöst. Dazu gibt man bei Raumtemperatur 3.1 g (51.7 mmol) Ethylen diamin. Die Lösung erwärmt sich dabei auf ca. 40 °C. Man erhitzt 3 h auf 70 °C und lässt abkühlen. Die Reaktionslösung wird eingeengt, es verbleiben 21.6 g eines rotbraunen Öls. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (1 kg Kieselgel, Essigester/Methanol 20:1) gereinigt. Ausbeute: 1.5 g (8.5 %).

⁵ ¹³C NMR (CD₃OD): δ = 13.5 (CH₂N), 46.0 (NCH₂CH₃), 53.3, 60.7 (=NCH₂), 100.5, 105.7, 118.5, 120.3, 132.8, 133.5, 137.0 (tert. Aryl-C), 109.6, 156.6, 164.5, 177.2 (quart. Aromaten), 163.0, 169.5 (C=N).

Beispiel 13:

¹⁰ [0073] (R,R)-N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-cyclohexandiamin

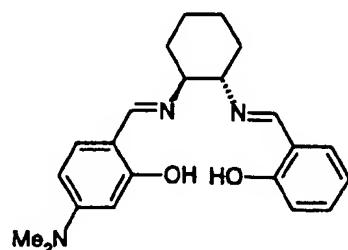


[0074] Man löst 0.2 g (0.916 mmol) (R,R)-N-Mono(salicylidene)-1,2-cyclohexandiamin, hergestellt nach *Tetrahedron Letters* 39 (1998) 4199-4202, in 20 ml Ethanol zu einer klaren gelben Lösung. Bei Raumtemperatur wird 177 mg (0.916 mmol) 4-N-(Diethylamino)salicylaldehyd gelöst in 20 ml Ethanol zugetropft. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 4 h auf 60 °C erwärmt, danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und engt vorsichtig am Rotationsverdampfer ein. Man erhält 386 mg eines roten Feststoffes. Dieses Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (30 g Kieselgel, Laufmittel: Essigester). Ausbeute: 124.0 mg (34 %) honigfarbene wabenartige Kristalle.

²⁵ ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 12.7 (CH₂N), 24.2, 24.4, 33.2, (cycl. CH₂), 44.4 (CH₃CH₂N), 70.9, 72.9 (tert. cycl. CH), 97.9, 103.0, 116.7, 118.5, 131.5, 132.0, 132.9 (tert. Aryl-C), 108.2, 118.8 151.3, 164.6, 165.3 (quart. Aryl-C), 161.1, 162.8 (C=N).

Beispiel 14:

³⁵ [0075] (R,R)-N-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-cyclohexandiamin



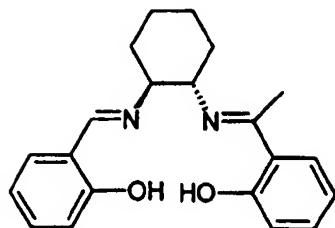
0.5 g (2.29 mmol) (R,R)-N-Mono(salicylidene)-1,2-cyclohexandiamin werden mit 0.378 g (2.29 mmol) 4-N-(Dimethylamino)salicylaldehyd umgesetzt wie im vorigen Beispiel beschrieben. Nach analoger Aufarbeitung erhält man einen gelben Feststoff als Rohprodukt (829 mg), der durch säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Essigester/Methanol 9:1) gereinigt wird. Ausbeute: 318 mg (38 %), hellgelber Feststoff

⁵⁰ ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 24.2, 24.4, 33.2, (cycl. CH₂), 40.0 (N-CH₃), 71.1, 72.9 (tert. cycl. CH), 98.7, 103.4, 116.7, 118.5, 131.5, 132.0, 132.6 (tert. Aryl-C), 108.7, 118.7, 153.6, 161.1 (quart. Aryl-C), 163.2, 164.7 (C=N).

Beispiel 15:

⁵⁵ [0076] (R,R)-N-[2-hydroxyacetophenon]-N'-(salicylaldehyd)-1,2-cyclohexandiimin

5



10

[0077] Zu einer Lösung von 0.5 g (2.29 mmol) (R,R)-N-Mono(salicylidene)-1,2-cyclohexandiamin in 50 ml Ethanol tropft man 0.32 g (2.29 mmol) 2-Hydroxyacetophenon, gelöst in 50 ml Ethanol. Man erhitzt 8 Stunden auf Rückflusstemperatur. Nach Abkühlen und Einengen der Reaktionslösung erhält man 714 mg eines braunen Feststoffes. Dieses Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Toluol/Essigester 3:1). Ausbeute: 215.6 mg (28 %), gelblicher Sirup.

15

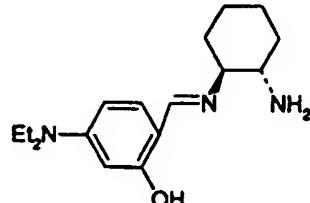
¹³C NMR (CDCl₃): δ = 14.7 (CH₃), 24.2, 24.3, 32.3, 33.1 (cycl. CH₂), 62.3, 73.7 (tert. cycl. CH), 116.8, 117.1, 118.6, 118.7, 128.3, 131.6, 132.3, 132.4 (tert. Aryl-C), 119.2, 160.9, 163.9, 170.8 (quart. Aryl-C), 164.8 (C=N).

Beispiel 16:

20

[0078] (R,R)-N-Mono[4-(diethylamino)salicylidene]-1,2-cyclohexandiamin

25



30

[0079] Eine Lösung von 3.95 g (34.55 mmol) trans-1,2-Diaminohexan in 770 ml Chloroform wird mit 50 g Molsieb (4 Å) versetzt und auf -3°C gekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man innerhalb 5 h 6.68 g (34.55 mmol) 4-N-(Diethylamino)salicylaldehyd, gelöst in 250 ml Chloroform, dazu. Nach Zugabe lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und 8 h röhren. Der Reaktionsverlauf wird per DC-Kontrolle verfolgt (Laufmittel Essigester/Methanol 9:1). Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung filtriert und eingeengt. Man erhält 9.9 g (100 %) Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt wird.

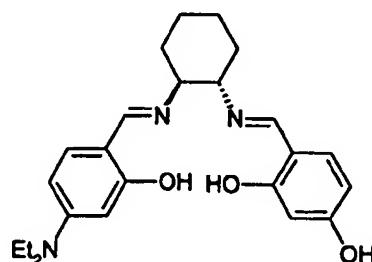
35

Beispiel 17:

40

[0080] (R,R)-N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-hydroxysalicylidene)-1,2-cyclohexandiamin

45



50

55

[0081] Zu einer Suspension von 2.5 g (8.64 mmol) (R,R)-N-Mono[4-(diethylamino)salicylidene]-1,2-cyclohexandiamin in 200 ml Ethanol tropft man innerhalb 45 Minuten bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.19 g (8.64 mmol) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd. Die Suspension wird 4 h auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die erhaltene braunorange Lösung zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt (3.5 g) wird säulenchromatographisch aufgetrennt (Essigester/Methanol 9:1). Ausbeute: 570 mg (16 %), gelboranger Feststoff.

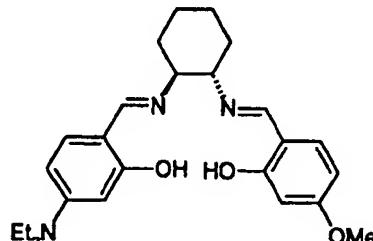
¹³C NMR (CDCl₃): δ = 12.4 (CH₃CH₂N), 23.8, 32.7, 32.8 (cycl.-CH₂), 43.7 (CH₃CH₂), 70.2, 70.6 (tert. cycl. CH), 97.1, 102.3, 102.7, 106.7, 132.8, 133.1 (tert. Aryl-C), 107.6, 111.1, 150.7, 161.4, 163.9 (quart. Aryl-C), 163.1, 163.8 (C=N).

Beispiel 18:

5

[0082] (R,R)-N-[4-(Diethylamino)salicylidien]-N'-(4-methoxysalicylidien)-1,2-cyclohexandiamin

10



15

15

[0083] Zu einer Suspension von 2.5 g (8.64 mmol) (R,R)-N-Mono[4-(diethylamino)salicylidien]-1,2-cyclohexandiamin in 200 ml Ethanol tropft man innerhalb 45 Minuten bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.3 g (8.64 mmol) 4-Methoxy-salicylaldehyd in 200 ml Ethanol. Man erwärmt die Reaktionslösung 4 h auf 60°C. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur engt man zur Trockene ein. Die erhaltene Rohware wird säulenchromatographisch gereinigt. (Essigester/Methanol 9:1). Ausbeute: 500 mg (14 %), rotoranges Öl, das langsam kristallisiert.)

20

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 12.7 (CH₃CH₂N), 24.3, 33.2 (cycl.-CH₂), 44.4 (CH₃CH₂N), 55.3 (OCH₃), 70.9, 71.5, 71.6 (tert. cycl. CH), 98.0, 101.1, 103.0, 106.1, 106.2, 132.9 (tert. Aryl-C), 108.2, 112.3, 151.3, 165.5 (quart. Aryl-C), 162.9, 163.7 (C=N).

25

Synthese der Mangankomplexe:

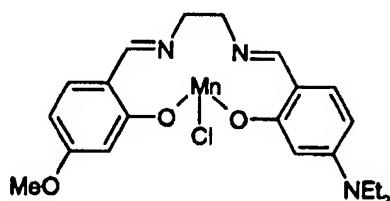
30

Beispiel 19:

30

[0084] [N-[4-(Diethylamino)salicylidien]-N'-(4-methoxysalicylidien)-1,2-ethylendiaminato]mangan(III)-chlorid

35



40

40

[0085] Durchführung: 200 mg (0.541 mmol) Ligand aus Beispiel 10 werden in 11 ml Ethanol gelöst. In diese orange klaren Lösung trägt man 133 mg (0.541 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat hinein. Es erfolgt ein Farbumschlag nach dunkelrot und es bildet sich ein Niederschlag. Man erwärmt für 4 h auf 70 °C, dabei geht der Niederschlag in Lösung. Anschliessend dampft man die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockne ein. Man erhält 306 mg Feststoff, der in 11 ml dest. Wasser gelöst wird. Das Produkt wird mit 0.54 g Kochsalz ausgefällt. Man lässt 10 min ausröhren, filtriert und trocknet im Vakuum bei 50 °C.
Ausbeute: 220 mg (89 %), rotschwarzer Feststoff.

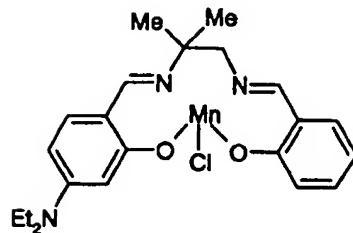
50

Beispiel 20:

55

[0086] [N-2-[4-(Diethylamino)salicylidien]-N'-1-(salicylidien)-2-methylpropan-1,2-diaminato]mangan(III)-chlorid

5



10

1.2 g (3.25 mmol) Ligand II aus Beispiel 5 werden in 65 ml Ethanol gelöst. Zu dieser gelborangen Lösung gibt man bei Raumtemperatur 0.80 g (3.25 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat. Es erfolgt ein Farbumschlag nach rot. Die Reaktionsmischung wird 4 h auf 65-70 °C erwärmt. Nach Einengen der Reaktionsmischung zur Trockne wird mit 65 ml dest. Wasser aufgenommen und der Komplex mit 3.25 g Kochsalz ausgefällt, filtriert und im Hochvakuum bei 50 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Ausbeute: 1.1 g (74%), rotbrauner Feststoff.

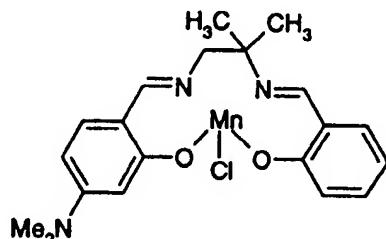
15

Beispiel 21:

[0087] [N-1-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-2-(salicylidene)-2-methylpropan-1,2-diaminato]mangan(III)-chlorid

20

25



30

[0088] Eine Suspension von 1 g (2.95 mmol) Ligand I aus Beispiel 7 in 60 ml Ethanol wird mit 0.72 g (2.95 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat versetzt. Die Reaktionsführung und Aufarbeitung (Ausfällung mit 6 g Kochsalz) erfolgt analog der Vorschrift zu Verbindung aus Beispiel 20.

Ausbeute: 924 mg (73 %), rotbrauner Feststoff.

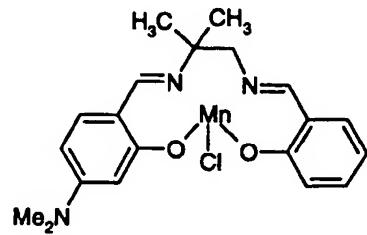
35

Beispiel 22:

[0089] [N-2-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-1-(salicylidene)-2-methylpropan-1,2-diaminato]mangan(III)-chlorid

40

45



50

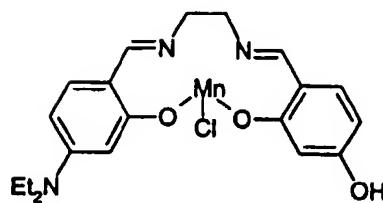
[0090] Eine Lösung von 529 mg (1.56 mmol) Ligand II aus Beispiel 7 in 30 ml Ethanol wird mit 380 mg (1.56 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat umgesetzt und mit 3.1 g Kochsalz ausgefällt wie im Beispiel 20 beschrieben. Ausbeute: 929 mg. Der Metallkomplex enthält noch Kochsalz und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

55

Beispiel 23:

[0091] [N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-hydroxysalicylidene)-1,2-ethylendiaminato]mangan(III)chlorid

5



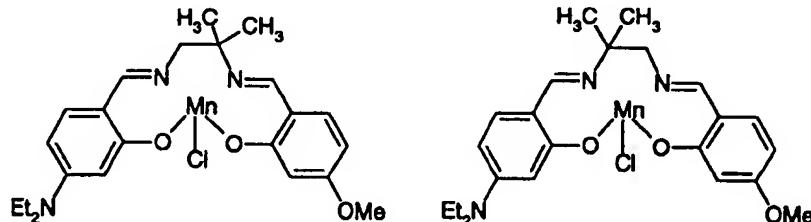
10 [0092] 300 mg (0.844 mmol) Ligand aus Beispiel 11 werden in 17 ml Ethanol suspendiert und mit 207 mg (0.844 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat versetzt. Es erfolgt ein Farbumschlag nach rot. Die Reaktionsmischung wird innerhalb 30 min auf Rückfluss erhitzt, danach 3 h auf 65 - 70 °C gehalten. Nach dem Einengen der Lösung erhält man 419 mg eines Feststoffes, der in 17 ml dest. Wasser aufgenommen wird. Der Komplex wird durch Eintragen von 0.84 g Kochsalz ausgefällt, filtriert und getrocknet.

15 Ausbeute: 314 mg (84 %), dunkelroter Feststoff.

Beispiel 24:

20 [0093] [N-1-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropan-1,2-diaminato]mangan(III)-chlorid (Struktur I) und [N-2-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropan-1,2-diaminato]mangan(II)chlorid (Struktur II)

25



30

3 g (7.5 mmol) Ligand (isomere Mischung) aus Beispiel 3 werden in 150 ml Ethanol gelöst. Zu dieser hellbraunen, in starker Verdünnung gelben Lösung gibt man 1.85 g (7.5 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag nach rot. Die klare Lösung erwärmt man für 4 h auf 65-70 °C und engt nach dem Abkühlen ein. Das erhaltene dunkelrote Öl (4.33 g) wird in 150 ml dest. Wasser aufgenommen. Der Komplex wird mit 7.5 g Kochsalz gefällt, filtriert und getrocknet.

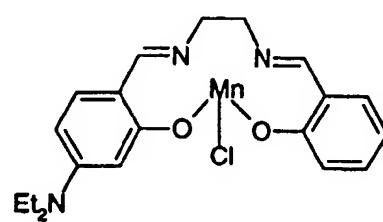
Ausbeute: 2.68 g (73 %), dunkelroter Feststoff, Isomerengemisch.

Beispiel 25:

40

[0094] [N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-ethylendiaminato]mangan(III)chlorid

45



50

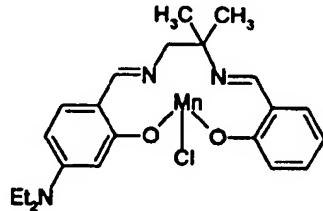
[0095] Eine Lösung von 194 mg (0.57 mmol) Ligand aus Beispiel 12 in 10 ml Ethanol wird mit 140 mg (0.57 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat versetzt. Es erfolgt ein Farbumschlag von rotbraun nach blutrot. Die Reaktionslösung wird 3 h unter Rückfluss gekocht, über Nacht röhren gelassen und weitere 3 h erwärmt. Nach dem Abkühlen engt man zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit 10 ml destilliertem Wasser auf, fällt mit 1.5 g Kochsalz aus, filtriert und trocknet im Hochvakuum. Das Produkt enthält noch Kochsalz und wird ohne weitere Reinigung verwendet.

Beispiel 26:

[0096] [N-1-[4-(Diethylamino)salicylidén]-N'-2-(salicylidén)-2-methylpropan-1,2-diaminato]mangan(III)chlorid

5

10



In eine Lösung aus 1.5 g (4.08 mmol) Ligand I aus Beispiel 5 in 80 ml Ethanol trägt man 1.0 g (4.08 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat. Die erhaltene Lösung wird 2 Stunden auf 65 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen engt man die Lösung zur Trockne ein, nimmt mit 80 ml destilliertem Wasser auf, fällt das Produkt mit 4.1 g Kochsalz aus, filtriert und trocknet im Hochvakuum. Ausbeute: 1.51 g (81 %).

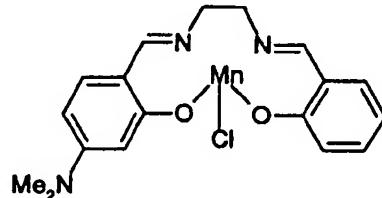
Beispiel 27:

20

[0097] [N-4-(Dimethylamino)salicylidén]-N'-(salicylidén)-1,2-ethylenediaminato]mangan(III)chlorid

25

30



[0098] In eine Lösung aus 110 mg (0.353 mmol) Ligand aus Beispiel 6 in 5 ml Ethanol trägt man 86.5 mg (0.353 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat. Die erhaltene rotbraune Lösung wird 2 Stunden auf 65 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen engt man die Lösung zur Trockne ein, nimmt mit 5 ml destilliertem Wasser auf, fällt das Produkt mit 200 mg Kochsalz aus, filtriert und trocknet im Hochvakuum. Ausbeute: 61 mg (43 %).

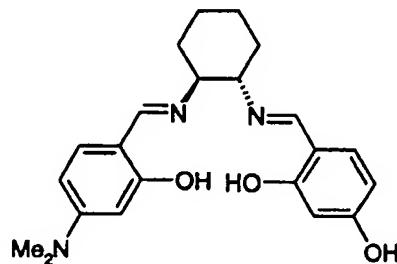
Beispiel 28:

[0099] (R,R)-N-[4-(dimethylamino)salicylidén]-N'-(4-hydroxysalicylidén)-1,2-cyclohexandiamin

40

45

50



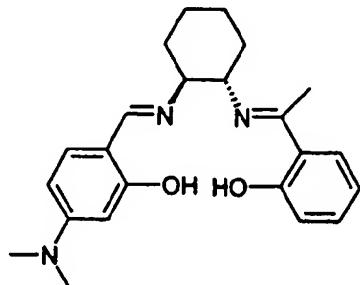
[0100] Zu einer Lösung von 2.5 g (9.56 mmol) (R,R)-N-Mono(4-dimethylsalicylidén)-1,2-cyclohexandiamin in 225 ml Ethanol tropft man innerhalb 45 Minuten bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.321 g (9.56 mmol) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd in 225 ml Ethanol. Die Reaktionslösung wird 4 h auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die erhaltene rotbraune klare Lösung zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt (ca. 5 g) wird säulenchromatographisch aufgetrennt (Essigester/Methanol 9:1). Ausbeute: 1.09 g (30 %, gelboranger Feststoff).

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 23.7, 32.7, 32.8 (cycl.-CH₂), 40.0 (NCH₃), 70.3, 70.7 (tert. cycl. CH), 97.9, 102.3, 103.2, 106.7, 132.5, 133.1 (tert. Aryl-C), 108.1, 111.1, 153.1, 161.4 (quart. Aryl-C), 163.4, 163.9 (C=N).

C₂₂H₂₇N₃O₃ (381.5)

Beispiel 29:

5 [0101] (R,R)-N-[4-(dimethylamino)salicylaldehyd]-N'-(2-hydroxyacetophenon)-1,2-cyclohexandiimin



[0102] Zu einer Lösung von 2.5 g (9.56 mmol) R,R-Mono[4-N-(dimethylamino)salicylidien-1,2-cyclohexandiamin in 225 ml Ethanol tropft man 1.30 g (9.56 mmol) 2-Hydroxyacetophenon, gelöst in 225 ml Ethanol. Man erhitzt 8 Stunden auf 60°C. Die erhaltene rotbraune klare Lösung wird weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Hochvakuum eingeengt. Man erhält Rohprodukt (3.6 g, dunkelrotes Öl), das säulenchromatographisch gereinigt wird (Laufmittel Essigester/Methanol 9:1). Ausbeute: 1.60 g (44 %), rotoranger Schaum.

20

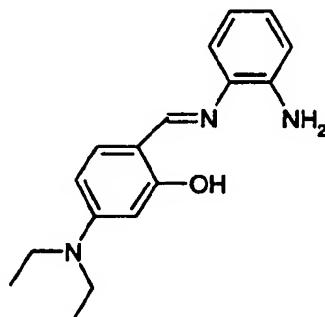
¹³C NMR (CDCl₃): δ = 14.7 (CH₃), 24.2, 24.3, 32.4, 33.2 (cycl. CH₂), 40.0 (NCH₃), 62.3, 72.2 (tert. cycl. CH), 98.6, 103.4, 116.8, 118.6, 128.3, 132.3, 132.7 (tert. Aryl-C), 108.6, 119.1, 153.6, 164.3, 170.9 (quart. Aryl-C), 163.2 (C=N).

25

C₂₉H₂₉N₃O₂ (379.5)

Beispiel 30:

30 [0103] N-Mono[4-(diethylamino)salicylidien]-1,2-phenylenediamin



[0104] Zu einer Lösung von 1.927 g (17.64 mmol) 1,2-Phenylenediamin in 18 ml Ethanol trägt man bei 5 °C portionsweise 3.479 g (17.64 mmol) 4-(N,N-Diethylamino)-salicylaldehyd ein, wobei die Temperatur nicht über 10 °C steigen sollte. Die erhaltene dunkelrote Suspension wird 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Vakuum eingeengt. Man erhält 6.34 g Rohprodukt, das säulenchromatographisch (Laufmittel n-Hexan/Essigester 65:35) getrennt wird. Ausbeute: 1.273 g (26 %), goldgelbe Kristalle.

45

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 12.7 (CH₃), 44.6 (CH₂), 97.6, 103.7, 115.4, 118.2, 118.8, 126.6, 133.7 (tert. Aryl-C), 109.3, 136.4, 140.4, 151.6, 163.2 (quart. Aryl-C), 160.9 (C=N).

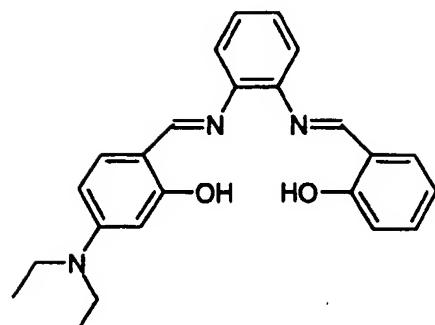
50

Beispiel 31:

55 [0105] N-[4-(diethylamino)salicylidien]-N'-(salicylidien)-1,2-phenylenediamin

5

10



[0106] Zu einer gelbbraune Suspension von 0.3 g (1.06 mmol) N-Mono[4-(diethylamino)salicylidene]-1,2-phenylenediamin aus Beispiel 30 in 2 ml Ethanol wird bei 60 °C 129 mg (112 µl, 1.06 mmol) Salicylaldehyd zugetropft. Die Reaktionslösung wird 5 Stunden bei 75 °C gerührt. Die rotbraune Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel n-Hexan/Essigester 65:35) aufgereinigt. Ausbeute: 139 mg (34 %), farbloses Öl.

15 ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 11.7$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 44.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 97.0, 102.4 (tert. Aryl-H), 116.5-119.0, 125.1, 126.6, 130.0-132.0 (tert. Aryl-C), 108.3, 118.3, 141.1, 141.4, 151.2, 160.3 (quart. Aryl-C), 159.5, 162.4 ($\text{C}=\text{N}$).
 20 $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (387.5)

Beispiel 32:

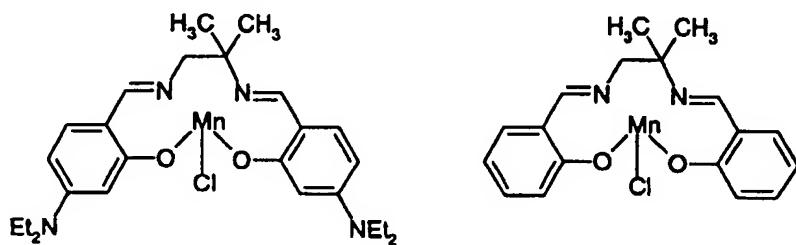
25 Darstellung eines Gemisches aus unsymmetrischen und symmetrischen Mangan-III-Salenkomplexen

[0107] Die beschriebenen unsymmetrischen Salenkomplexe können auch ohne aufwendige Reinigung als Mischung verschiedener Metallkomplexe eingesetzt werden.

30 [0108] 4.74 g Rohgemisch aus Beispiel 5 werden mit 250 ml Ethanol verdünnt. Man erhält eine klare braune Lösung. Es werden 3.17 g (12.9 mmol) Mangan-II-acetat-tetrahydrat zugegeben, dabei erfolgt ein Farbumschlag nach rot. Man lässt 4 Stunden bei 65-70 °C abreagieren und engt zur Trockne ein. Der erhaltene Feststoff wird in 250 ml destilliertem Wasser aufgenommen und mit 26 g Kochsalz ausgesalzen und im Vakuum getrocknet. Die Rohmischung wird direkt appliziert. Das Rohprodukt enthält die unsymmetrischen Metallkomplexe aus den Beispielen 20 und 26 und daneben noch die Metallkomplexe des symmetrischen Liganden der Struktur:

35

40



45 Beispiel 33: Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Katalysatoren wird die DTI-Wirksamkeit bestimmt.

[0109] Die DTI (Dye transfer inhibition/ Farbstofftransferverhinderung) -Wirksamkeit a ist als folgender Prozentsatz definiert.

50

$$a = ([Y(E) - Y(A)] / [Y(W) - Y(A)]) * 100$$

wobei $Y(W)$, $Y(A)$ und $Y(E)$ die CIE-Helligkeiten des weissen Materials, des ohne Katalysatorzusatz behandelten Materials und des mit Katalysatorzusatz behandelten Materials in dieser Reihenfolge bedeuten. $a=0$ charakterisiert ein vollständig nutzloses Produkt, dessen Zusatz zur Waschlauge dem Farbstofftransfer freien Lauf lässt. $a=100\%$ dagegen entspricht einem perfekten Katalysator, der die Anfärbung des Weissmaterials vollständig unterbindet.

[0110] Zur Ermittlung der Prüfdaten wird das folgende Testsystem verwendet: 7,5 g weisses Baumwollgewebe werden in 80ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält das Standard-waschmittel ECE phosphatfrei (456 IEC) EMPA,

Schweiz, in einer Konzentration von 7,5g/l, 8,6 mmol/l H₂O₂ und eine Lösung des Testfarbstoffes. Der Waschprozess findet in einem Becher in einem LINITEST-Apparat während 30 Min. bei 40°C statt. Die Katalysatoren werden dabei standardmässig in den angegebenen Konzentrationen eingesetzt.

[0111] Folgende kommerziell erhältlichen Farbstoffe werden als Testfarbstoffe eingesetzt:

5		
10		
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		

Farbstoff 1	(F1)	Direct Brown 172
Farbstoff 4	(F4)	Reactive Blue 238
Farbstoff 6	(F6)	Reactive Black 5
Farbstoff 8	(F8)	Direct Blue 71
Farbstoff 9	(F9)	Direct Black 22
Farbstoff 10	(F10)	Anionic Blue 113
Farbstoff 13	F(13)	Disperse Violet 1
Farbstoff 14	(F14)	Reactive Blue 19

[0112] Die Reflexionsspektren der Muster wurden mit einem SPECTRAFLASH 2000 gemessen und gemäss Standardprozedur nach CIE in Helligkeiten (D65/10) transformiert.

[0113] Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse mit dem gemäss Beispiel 24 erhaltenen Katalysator (Mn-Komplex). Es sind die DTI-Effekte (a) in Funktion der Katalysatorkonzentration, bei Einsatzbedingungen wie vorstehend beschrieben dargestellt.

Tabelle 1

Katalysatorkonzentration µmol/l	DTI-Effekt (a)	
	Farbstoff 1	Farbstoff 2
5	62	76
20	85	90
30	89	90
50	91	91

[0114] Die folgende Tabelle zeigt, dass der gemäss Beispiel 24 erhaltene Katalysator sehr wirksam das Wiederaufziehen von Farbstoffen verschiedener Klassen verhindert. Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf eine Katalysatorkonzentration von 50µmol/l und experimentelle Bedingungen wie vorstehend beschrieben.

Tabelle 2

Testfarbstoff	Farbstoff-konzentration mg/l	DTI-Effekt (a)
Direct Brown 172 250%	10	91
Reactive Blue 238 100%	6	91
Reactive Black 5 133%	12	95
Direct Black 022 400%	6	85
Reaktiv Black 19 (Spezial) 100%	20	100
Anionic Blue 113 180%	6	99
Disperse Violet 1 100%	6	86

[0115] Der Katalysator zeichnet sich im weiteren dadurch aus, dass selbst bei einer Einsatztemperatur von lediglich 20°C der Löwenanteil der bei 40°C beobachteten Schutzwirkung bestehen bleibt.

Tabelle 3:

Katalysatorkonzentration µmol/l	DTI-Effekt (a)	
	Farbstoff 1	Farbstoff 2
5	57	78

Tabelle 3: (fortgesetzt)

		DTI-Effekt (a)	
Katalysatorkonzentration $\mu\text{mol/l}$		Farbstoff 1	Farbstoff 2
20	20	80	89
30	30	84	90
15	50	85	87

[0116] Der Katalysator weist eine akzeptable Schadenbilanz gegenüber gefärbtem Waschgut auf. Hinsichtlich Farbstoffschädigung wird selbst bei Verwendung von als sehr empfindlich bekannten Farbstoffen nur ein Abbau von der selben Größenordnung wie mit dem TAED aktivierten Bleichsystem beobachtet. Letzteres gilt im Bereich der Sauerstoffbleiche als Stand der Technik mit einer akzeptierten Schaden/Nutzen-Bilanz. Bei Einsatz wie vorstehend beschrieben, wird nach fünffacher Behandlung folgender prozentualer Farbstoffverlust festgestellt.

Tabelle 4

		Farbstoffverlust %	
Tesfärbung		Katalysator 50 $\mu\text{mol/l}$	TAED
Vat Brown 1		11	2
Reactive Brown 17		16	15
Reactive Red 123		14	13
Direct Blue 85		22	14

[0117] Der Katalysator weist hinsichtlich Faserschädigung an gefärbten Materialien eine bessere Bilanz auf als das zitierte TAED-System. Bei Einsatz wie vorstehend beschrieben, wird nach fünffacher Behandlung folgende relative DP-Erniedrigung festgestellt.

Tabelle 5:

		relative DP-Erniedrigung %	
Testfärbung		Katalysator 50 $\mu\text{mol/l}$	TAED
Reactive Brown 017		2	5
Vat Brown 001		9	19
Reactive Red 123		4	7
Direct Blue 085		10	15

Beispiel 34:

[0118] Führt man das DTI-Screening mit den folgenden isolierten Liganden durch, die vor dem Screening nach einem in-situ Verfahren in die Mn(III)-Komplexe übergeführt wurden, so erhält man die in Tabelle 6 verzeichneten Ergebnisse.

Tabelle 6:

Mangankomplexe der Liganden aus Beispiel Nr.	a (%) 10 μM (F1)	a (%) 20 μM (F1)	a (%) 10 μM (F4)	a (%) 20 μM (F4)
4	70	77	74	84
8	74	81	77	79
9	72	79	75	80
13		76		53
14	82	85	84	88

Tabelle 6: (fortgesetzt)

Mangankomplexe der Liganden aus Beispiel Nr.	a (%) 10 µM (F1)	a (%) 20 µM (F1)	a (%) 10 µM (F4)	a (%) 20 µM (F4)
15		73		
17	86	86	87	86
18	85	88	80	90
28		86		90
30		80		80
31		90		85

[0119] Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse, wenn man das DTI-Screening mit den isolierten Mn-Komplexen durchführt.

Tabelle 7:

Mangankomplexe aus Beispiel Nr.	a (%) 10µM (F1)	a (%) 20µM (F1)	a (%) 10µM (F4)	a (%) 20 µM (F4)
19	78	87	85	93
20	86	91	94	87
21		80		62
22		90		96
23	62	89	82	95
24	81	88	95	94
25	80	89	90	95
26	77	81	83	86
27	78	77	54	72

Beispiel 35:

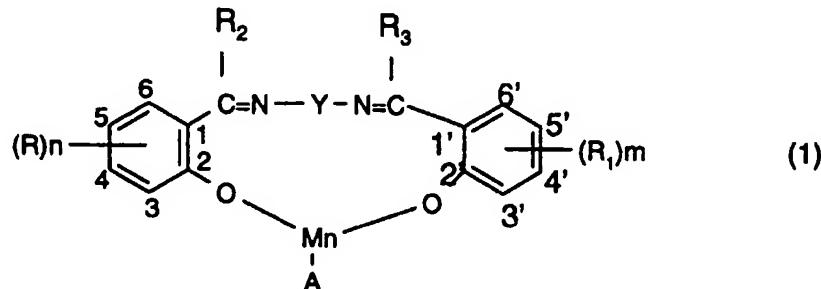
[0120] Die beschriebenen unsymmetrischen Salenkomplexe zeigen auch bei verringelter Peroxidkonzentration eine ausgezeichnete Wirkung. Senkt man die Konzentration von 8.6 mM auf 0.17 mM Peroxid ab, so bleibt die DTI-Wirkung vollständig erhalten. Die folgende Tabelle 8 zeigt die Wirkung des Metallkomplexes aus Beispiel 20 mit reduzierter Peroxidmenge.

Tabelle 8:

Farbstoff	a [%] 0.17 mM H ₂ O ₂	a [%] 0 mM H ₂ O ₂	a [%] 8.6 mM H ₂ O ₂
F1	82	48	90
F4	93	55	95
F6	93	54	95
F8	79	1	75
F9	83	48	85
F10	90	71	95
F13	89	65	85
F14	93	31	95

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in einer Waschflotte, dadurch gekennzeichnet, dass man der Waschflotte, die ein peroxidhaltiges Waschmittel enthält, 0,5 bis 150 mg pro Liter Waschflotte einer oder mehrerer Verbindungen der Formel



zusetzt, worin

20 n 0, 1, 2 oder 3,

m 1, 2 oder 3,

A ein Anion;

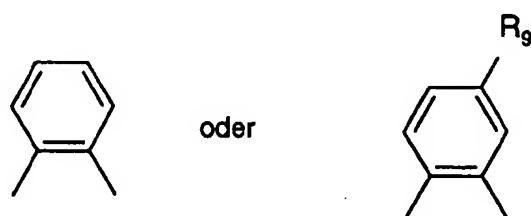
Y ein linearer oder verzweigter Alkylenrest der Formel $-\text{C}(\text{R}_5)_2\text{r}-$, wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 8 und die R₅-Reste unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-alkyl bedeuten;

25 -CX=CX-, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl oder Di(lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl)-amino,

- $(\text{CH}_2)_q\text{-NR}_4\text{-}(\text{CH}_2)_q-$, worin R₄ Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl und q 1, 2, 3 oder 4; oder ein 1,2-Cyclohexylenrest der Formel:



40 oder ein 1,2-Arylrest der Formel



worin R₉ SO₃H, CH₂OH oder CH₂NH₂ ist,

R und R₁ unabhängig voneinander Cyano, Halogen, OR₅ oder COOR₅ worin R₅ Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₄-alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes C₁-C₈-alkyl, NHR₆ oder NR₆R₇ worin R₆ und R₇ gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂-alkyl bedeuten oder worin R₆ und R₇ zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, oder lineares oder verzweigtes C₁-C₈-alkyl-R₈, worin R₈ ein Rest OR₅, COOR₅ oder NR₆R₇ mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder NH₂ bedeutet, oder -N⁺R₄R₆R₇, worin R₄, R₆ und R₇ die vorstehend genannten Bedeutungen haben,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₄ alkyl oder unsubstituiertes Aryl oder Aryl, das durch Cyano, Halogen, OR₅ oder COOR₅ worin R₅ Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-

C_4 -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl, NR_6 oder NR_6R_7 worin R_6 und R_7 gleich oder verschieden sind und die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -alkyl- R_8 , worin R_8 ein Rest OR_5 , $COOR_5$ oder NR_6R_7 mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder NH_2 bedeutet, oder $-N^{\oplus}R_4R_6R_7$, worin R_4 , R_6 und R_7 die vorstehend genannten Bedeutungen haben, substituiert ist, mit der Bedingung, dass R und R_1 nicht die gleiche Bedeutung haben, falls n und m identisch sind.

5 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1,5 bis 75 mg pro Liter Waschflotte einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1) zusetzt.

10 3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man 7,5 to 40 mg pro Liter Waschflotte einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1) zusetzt.

15 4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Anion A Halogenid, Perchlorat, Sulfat, Nitrat, Hydroxid, BF_4^- , PF_6^- , Carboxylat, Triflat oder Tosylat ist.

15 5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Anion A Chlorid oder Acetat ist.

20 6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Y einen Rest der Formel $-(CH_2)_r-$, wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet oder der Formel $-C(R_5)_2-(CH_2)_p-C(R_5)_2-$ worin p eine Zahl von 0 bis 6 und R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -alkyl bedeutet.

25 7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein Rest der Formel $-(CH_2)_r-$ ist, wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, oder der Formel $-(CR_5)_2-(CR_5)_2-$, worin R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

25 8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Halogen Chlor, Brom oder Fluor, insbesondere Chlor bedeutet.

30 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass n und/oder m 1 ist, R und/oder R_1 eine der angegebenen Bedeutungen mit Ausnahme von Nitro und $COOR_5$ aufweisen und sich in 4-Stellung des jeweiligen Benzolrings befinden.

35 10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass n und/oder m 1 ist, R und/oder R_1 Nitro oder $COOR_5$ bedeuten und sich in 4-Stellung des jeweiligen Benzolrings befinden, wobei R_5 Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C_1 - C_4 -alkyl ist.

40 11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass n und/oder m 2 ist, R und/oder R_1 eine der angegebenen Bedeutungen mit Ausnahme von Nitro und $COOR_5$ aufweisen und sich in 4,6-Stellung des jeweiligen Benzolrings befinden.

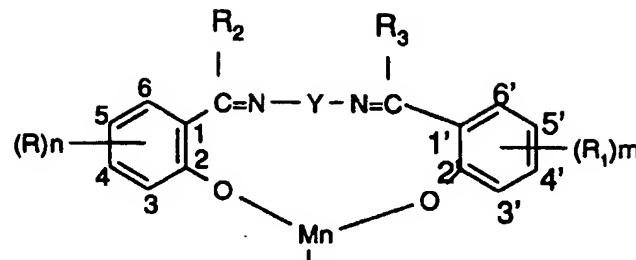
40 12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass n und/oder m 2 ist, R und/oder R_1 Nitro oder $COOR_5$ bedeuten und sich in 3,5-Stellung des jeweiligen Benzolrings befinden.

45 13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass R und R_1 Nitro, OR_5 , $COOR_5$ oder $N(R_5)_2$ bedeuten, wobei R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -alkyl, vor allem Methyl oder Ethyl ist.

50 14. Verbindungen der Formel

55

55



dar, worin

n 0, 1, 2 oder 3,

m 1, 2 oder 3,

A ein Anion;

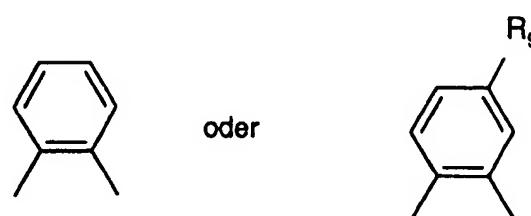
Y ein linearer oder verzweigter Alkylenrest der Formel $-(C(R_5)_2)_r-$, wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 8 und die R_5 -Reste unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -alkyl bedeuten;

20 - $CX=CX-$, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes C_1-C_8 -alkyl oder Di(lineares oder verzweigtes C_1-C_8 -alkyl)-amino,

- $(CH_2)_q-NR_4-(CH_2)_q-$, worin R_4 die vorstehend genannte Bedeutung hat und q 1, 2, 3 oder 4; oder ein 1,2-Cyclohexylenrest der Formel:



35 oder ein 1,2-Arylrest der Formel



worin R_9 SO_3H , CH_2OH oder CH_2NH_2 ist,

R und R_1 unabhängig voneinander Cyano, Halogen, OR_5 oder $COOR_5$ worin R_5 Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C_1-C_4 -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C_1-C_8 -alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes C_1-C_8 -alkyl, NHR_6 oder NR_6R_7 worin R_6 und R_7 gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C_1-C_{12} -alkyl bedeuten oder worin R_6 und R_7 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6-oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, oder lineares oder verzweigtes C_1-C_8 -alkyl- R_8 , worin R_8 ein Rest OR_5 , $COOR_5$ oder NR_6R_7 mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder NH_2 bedeutet, oder $-N^+R_4R_6R_7$, worin R_4 , R_6 und R_7 die vorstehend genannten Bedeutungen haben,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1-C_4 -alkyl oder unsubstituiertes Aryl oder Aryl, das durch Cyano, Halogen, OR_5 oder $COOR_5$ worin R_5 Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C_1-C_4 -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes C_1-C_8 -alkyl, NHR_6 oder NR_6R_7 worin R_6 und R_7 gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes C_1-C_{12} -alkyl bedeuten oder worin R_6 und R_7 zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, oder lineares oder verzweigtes C_1-C_8 -alkyl- R_8 , worin R_8 ein Rest OR_5 , $COOR_5$ oder NR_6R_7 mit den vorstehend genann-

ten Bedeutungen oder NH_2 bedeutet, oder $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$, worin R_4 , R_6 und R_7 die vorstehend genannten Bedeutungen haben, substituiert ist,
 mit der Bedingung, dass R und R_1 nicht die gleiche Bedeutung haben, falls n und m identisch sind und R_2 und R_3 beide Wasserstoff bedeuten und dass von den Resten R_2 und R_3 nicht der eine Wasserstoff und der andere Phenyl bedeutet.

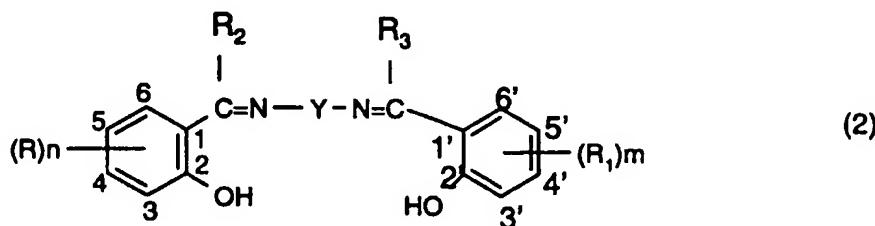
5 15. Verbindungen gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass

n und m jeweils unabhängig voneinander 1, 2 oder 3,

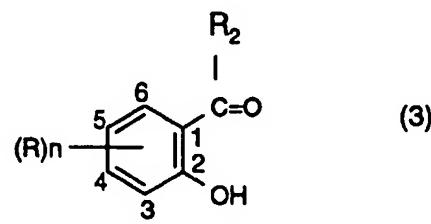
A Chlorid, Acetat, Triflat oder Tosylat,

10 Y einen Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_r-$, wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet oder der Formel $-\text{C}(\text{R}_5)_2-(\text{CH}_2)_p-$ $\text{C}(\text{R}_5)_2-$ worin p eine Zahl von 0 bis 6 und R_5 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl bedeutet,
 R und R_1 Nitro, OR_5 , COOR_5 oder $\text{N}(\text{R}_5)_2$ bedeuten, wobei R_5 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl, vor allem Methyl oder Ethyl ist.

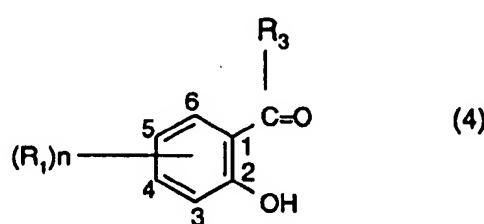
15 16. Verbindungen der Formel



worin R , R_1 , R_2 , R_3 , Y , n und m die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben.

30 17. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (2) gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Diamin der Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ zunächst mit einem Aldehyd oder Keton der Formel

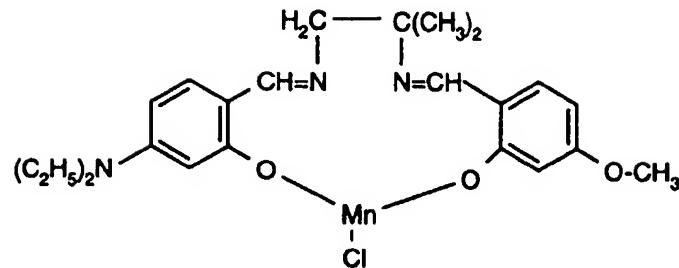
und danach mit einem Aldehyd oder Keton der Formel



umgesetzt, wobei R , R_1 , R_2 , R_3 , n und m die unter der Formel (1) angegebenen Bedeutungen aufweisen.

55 18. Verbindungen der Formel

5

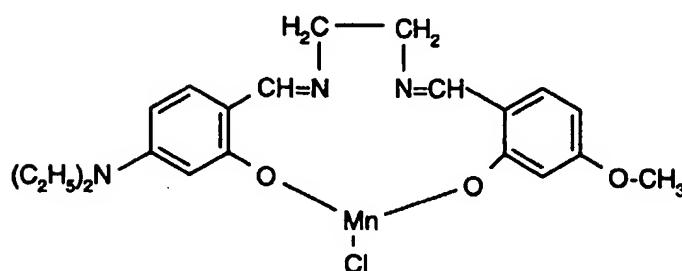


10

oder

15

20



25

19. Waschmittel, enthaltend

- I) 5 - 90 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 5 - 70 % C) einer Buildersubstanz,
- III) 0,1 - 30 % D) eines Peroxids und
- IV) 0,005 - 2 % E) einer Verbindung der Formel (1) gemäss Anspruch 1, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

20. Waschmittel gemäss Anspruch 19, enthaltend

35

- I) 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 5 - 50 % C) einer Buildersubstanz,
- III) 1 - 12 % D) eines Peroxids und
- IV) 0,02 - 1 % E) einer Verbindung der vorstehend definierten Formel (1), wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

21. Waschmittel, enthaltend

45

- I) 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,
- III) 1 - 12 % D) eines Peroxids und
- IV) 0,1 - 0,5 % E) einer Verbindung der vorstehend definierten Formel (1), wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

50

22. Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 19 bis 21, enthaltend zusätzlich 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. % Polyvinylpyrrolidon.

55

23. Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 19 bis 22, enthaltend zusätzlich 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. % TAED.**24. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) zusammen**

EP 0 955 289 A2

mit einem entsprechenden analogen symmetrischen Mangankomplex einsetzt, d. h. mit einer Verbindung der Formel (1), worin $(R)_n$ und $(R_1)_m$ identisch sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55